

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-207321

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/107
G03G 9/08
G03G 9/113
G03G 15/09

(21)Application number : 2001-001147

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.01.2001

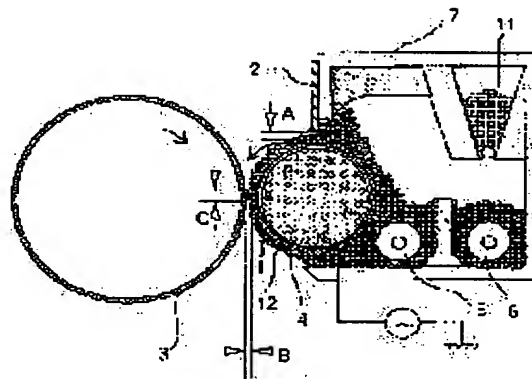
(72)Inventor : SATO YOSHIHIRO
URAWA MOTOO
TOKUNAGA YUZO

(54) TWO-COMPONENT DEVELOPER AND DEVELOPING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developer and a developing method whereby sticking of carrier and fog are prevented, a high quality image having excellent dot reproducibility can be maintained for a long time, transfer efficiency is high for a long time from the beginning, and waste toner can be reduced.

SOLUTION: In the two-component developer having at least toner and magnetic carrier, the magnetic carrier has sharp particle size distribution, is high in resistance (equal to or higher than $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), and is as low as 30 to 100 emu/cm³ in magnetic force. The toner is a combination of toner particles the roundness of which is controlled and toner particles the surface ruggedness of which is controlled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-207321

(P2002-207321A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/107 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5 3 7 1 2 H 0 3 1
	3 7 1		3 7 2
	3 7 2		3 7 4
	3 7 4		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-1147(P2001-1147)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 佐藤 祐弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 浦和 茂登男

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100086818

弁理士 高梨 幸雄

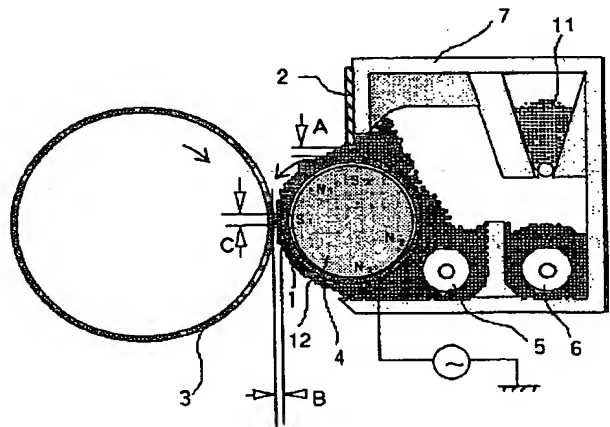
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分系現像剤及び現像方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は (1) キャリア付着、カブリがなく、ドット再現性に優れた高画質画像を長期に渡って維持することが可能な現像剤および現像方法を提供することにある。(2) 初期から長期に渡り転写効率が高く、廃トナーの低減が可能となる現像剤及び現像方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくともトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤において磁性キャリアは粒度分布がシャープでかつ、高抵抗 ($10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) でありかつ、磁気力が $30 \sim 100 \text{ emu/cm}^3$ の範囲である低磁気力の磁性キャリアであり、トナーは粒子の丸さと表面の凹凸の形状を制御したものを組み合わせる現像剤を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤において、磁性キャリアは個数平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が 20 個数%以下であり、磁性キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ であり、磁性キャリアの 1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、

トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、形状係数 $SF-1$ の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、かつ $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、 $SF-2$ から 100 を引いた値 B と $SF-1$ から 100 を引いた値 A との比 B/A が 1.0 以下であり、該トナーの BET 法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ の関係が

$$3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0 \quad \text{かつ} \quad S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

であることを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項 2】 磁性キャリアはバインダー樹脂および金属酸化物からなり、コア粒子中の該金属酸化物量が 50 ～ 99 重量%であり、磁性キャリアを構成するコアの比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項 1 に記載の二成分系現像剤。

【請求項 3】 磁性キャリアはコア粒子を樹脂によりコートしたコート磁性キャリアであり、コートキャリアの表面の該金属酸化物の平均露出密度が $5 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とした請求項 1 又は 2 に記載の二成分系現像剤。

【請求項 4】 磁性キャリアのバインダー樹脂が熱硬化性の樹脂であり直接重合により得られる樹脂キャリアである請求項 2 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 5】 磁性キャリアの表面が非磁性金属酸化物粒子を含む樹脂によって被覆されていて、かつ、該被覆方法が重合法で行われていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 6】 磁性キャリアは、

(a) 少なくとも 2 種以上の金属酸化物およびバインダー樹脂からなる樹脂キャリアであり、

(b) 該バインダー樹脂に対して金属酸化物総量の割合が 50 ～ 99 重量%であり、

(c) 該金属酸化物の少なくともひとつは強磁性体であり他方は該強磁性体より高抵抗の金属酸化物であり、且つ該強磁性体の個数平均粒径 r_a に対する該高抵抗金属酸化物の個数平均粒径 r_b の比 r_b/r_a が 1.0 を越えており、

(d) 該金属酸化物総量に対して強磁性体の割合が 30

～ 95 重量%である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 7】 磁性キャリアは、強磁性体の割合が 30 ～ 60 重量%であり、個数平均粒径が $25 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、トナーは、重量平均粒径 (D4) が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 8】 強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属酸化物の少なくとも一つがヘマタイトである請求項 6 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 9】 トナーは形状係数、 $SF-1$ の値が $120 \sim 160$ であり、かつ $SF-2$ の値が $115 \sim 140$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 10】 トナーに含有される無機微粉体はチタニア、アルミナ、シリカ、あるいはその複酸化物の中から選ばれる 1 種以上の無機微粉体であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 11】 トナーに含有される無機微粉体は疎水化処理されているものであることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 12】 トナーに含有される疎水性無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 13】 トナーに含有される無機微粉体の一次粒径が 30nm 以下であり、かつ該トナーは 30nm を超える微粉体を更に有していることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 14】 30nm を越える微粉体が無機微粉体であることを特徴とする請求項 13 に記載の二成分系現像剤。

【請求項 15】 30nm を越える微粉体が樹脂微粉体であることを特徴とする請求項 13 に記載の二成分系現像剤。

【請求項 16】 30nm を越える微粉体が実質的に球形であることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 17】 トナーの GPC で測定される分子量分布において、低分子量側のピークが $3000 \sim 15000$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 18】 トナー粒子の BET 法によって測定された体積あたりの比表面積が $1.2 \sim 2.5 \text{m}^2/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 19】 トナー粒子の $1 \text{nm} \sim 100 \text{nm}$ の細孔の積算細孔面積比率曲線における、60% 細孔半径が

3. 5 nm以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の二成分系現像剤。

【請求項 20】 少なくともトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤において、磁性キャリアは個数平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が 20 個数%以下であり、磁性キャリアの比抵抗が 1 かける $10^{12} \Omega\text{cm}$ 以上であり、磁性キャリアの 1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、

トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、形状係数 $SF-1$ の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、かつ $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、 $SF-2$ から 100 を引いた値 B と $SF-1$ から 100 を引いた値 A との比 B/A が 1.0 以下であり、該トナーの BET 法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ の関係が

$3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ かつ、 $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$

である二成分系現像剤を磁界発生手段を内包している現像剤担持体上に担持し、現像剤担持体上に二成分系現像剤の磁気ブラシを形成し、磁気ブラシを潜像担持体に接触させ、交番電界を現像剤担持体に印加しながら潜像担持体の静電潜像を現像してトナー像を形成することを特徴とする現像方法。

【請求項 21】 磁性キャリアはバインダー樹脂および金属酸化物からなり、コア粒子中の該金属酸化物量が 50～99 重量%であり、磁性キャリアを構成するコアの比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ ある請求項 20 に記載の現像方法。

【請求項 22】 磁性キャリアはコア粒子を樹脂によりコートしたコート磁性キャリアであり、コートキャリアの表面の該金属酸化物の平均露出密度が $5 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とした請求項 20 乃至 21 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 23】 磁性キャリアのバインダー樹脂が熱硬化性の樹脂であり、直接重合により得られる樹脂キャリアである請求項 21 乃至 22 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 24】 磁性キャリアの表面が非磁性金属酸化物粒子を含む樹脂によって被覆されていて、かつ、該被覆方法が重合法で行われていることを特徴とする請求項 20 乃至 23 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 25】 磁性キャリアは、

(a) 少なくとも 2 種以上の金属酸化物およびバインダー樹脂からなる樹脂キャリアであり、

(b) 該バインダー樹脂に対して金属酸化物総量の割合が 50～99 重量%であり、

(C) 該金属酸化物の少なくともひとつは強磁性体であり、他方は該強磁性体より高抵抗の金属酸化物であり、かつ該強磁性体の個数平均粒径 r_a に対する該高抵抗金属酸化物の個数平均粒径 r_b の比 r_b/r_a が 1.0 を越えており、

(d) 該金属酸化物総量に対して強磁性体の割合が 30～95 重量%である請求項 20 乃至 24 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 26】 磁性キャリアは、強磁性体の割合が 30～60 重量%であり、個数平均粒径が $25 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、トナーは、重量平均粒径 (D_4) が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ である請求項 20 乃至 25 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 27】 強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属酸化物の少なくとも一つがヘマタイトである請求項 25 乃至 26 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 28】 トナーは形状係数、 $SF-1$ の値が $120 \sim 160$ であり、かつ $SF-2$ の値が $115 \sim 140$ であることを特徴とする請求項 20 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 29】 トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカ、あるいはその複酸化物の中から選ばれる 1 種以上の無機微粉体であることを特徴とする請求項 20 乃至 28 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 30】 トナーに含有される無機微粉体が疎水処理されているものであることを特徴とする請求項 20 乃至 29 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 31】 トナーに含有される疎水性無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理したものであることを特徴とする請求項 20 乃至 30 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 32】 トナーに含有される該無機微粉体の一次粒径が 30 nm 以下であり、かつ該トナーは 30 nm を越える微粉体を更に有していることを特徴とする請求項 20 乃至 31 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 33】 30 nm を越える微粉体が無機微粉体であることを特徴とする請求項 32 に記載の現像方法。

【請求項 34】 30 nm を越える微粉体が樹脂微粉体であることを特徴とする請求項 32 に記載の二成分系現像剤。

【請求項 35】 30 nm を越える微粉体が実質的に球形であることを特徴とする請求項 32 乃至 34 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 36】 トナーの GPC で測定される分子量分布において、低分子量側のピークが $3000 \sim 15000$ の範囲にあることを特徴とする請求項 20 乃至 35 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 37】 トナー粒子の BET 法によって測定さ

れた体積あたりの比表面積が $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項 20 乃至 36 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【請求項 38】 トナー粒子の $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の細孔の積算細孔面積比率曲線における、60%細孔半径が 3.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 20 乃至 37 のいずれか 1 項に記載の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等における静電潜像を現像するための現像剤を構成する現像剤、現像方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法として米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報および特公昭 43-24748 号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方法は、いずれも光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものである。

【0003】 該静電潜像を現像する工程は、帯電させたトナー粒子を静電潜像の静電相互作用を利用して静電潜像状に画像形成を行うものである。一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法のうち、トナーをキャリアと呼ばれる媒体に分散させた二成分系現像剤が特に高画質を要求されるフルカラー複写機には好適に用いられている。

【0004】 また近年、コンピュータ、ハイビジョン等の発達により、更に高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。この目的のため、フルカラーの複写画像をさらに高画質、高精彩とし銀塩写真の画像水準にまで高品質化する努力がなされている。こうした要求に応じて、プロセス及び材料の観点から検討が加えられている。

【0005】 例えば、現像剤に関してはトナー及びキャリアの粒径を小さくする方法をその代表的なものとして挙げることができる。しかしながらトナーの小粒径化は、粉体の取り扱い上の問題が発生してくることに加え、トナー粒径の小径化に伴う転写、定着等の現像以外の電子写真特性の最適化が困難となってくるためトナー単独での高画質化と言った観点では限界がある。

【0006】 一方、電子写真プロセスの検討においては、現像スリーブ上の現像ブラシを稠密とすることで高画質化が達成される可能性を挙げることができる。現像ブラシの稠密化は現像スリーブ磁極の極間で現像を行う方法や現像スリーブの磁極の強さを小さくする方法がプロセスサイドから考えられる。これら方法によれば磁気

ブラシの影響を受けにくくなる半面、現像剤の拘束力不足による飛散や搬送性の面から単純に用いるのは困難である。また、現像剤に使用するキャリア粒子の粒径を小さくしたり、磁気力を減少することによって磁気ブラシの稠密化は達成される。

【0007】 例えば、特開昭 59-104663 号公報に、飽和磁化の小さいキャリアを使用する方法が記載されている。しかしながら単純に飽和磁化の小さなキャリアを使用することで銅線の再現性は向上するが、一方で現像スリーブ上でのキャリア粒子の拘束力が低下するために感光ドラム上にキャリアが移行して画像欠陥を発生させてしまう、いわゆるキャリア付着現象が発生しやすくなる。

【0008】 また、キャリア付着現象は小粒径のキャリアを使用することによっても発生しやすくなることが知られており、具体的には例えば特公平 5-8424 号公報には微粒化したキャリアとトナーを用いて振動電界下で非接触方式で現像する方法が記載されている。該明細書では、振動電界を印加する現像プロセスにおいてキャリア付着を改善するために、キャリアの高抵抗化が効果を有すると記載されているが、発生したキャリア付着を改善するためにキャリア比抵抗を高抵抗化してもキャリアコアの比抵抗が低く、表面に少しでもコアが露出している場合等には十分にキャリア付着を改善し高画質化を達成するには不十分な場合があった。また、この方法によれば非接触であるために現像極におけるキャリアの磁化の強さが大きい場合には、画像濃度もそこそこであり、キャリア付着もない画像が得られるが、キャリアの磁化の強さが小さくなった場合には、特に画像濃度が低くなるという問題が生じてくる。

【0009】 ところで、一般に樹脂キャリアはキャリアのバルク抵抗が鉄粉や金属酸化物、例えばフェライト、マグネタイトコアに比べて高くなる。しかし、これらの場合でも例えば、特開平 5-100494 号公報に開示されるように樹脂中に粒径比の異なる磁性体を含有することで、樹脂中の磁性体量を増量するような磁性粒子では、内添している磁性体が比抵抗の低い磁性体を含有する場合において、磁気的なキャリアの拘束力としては高くなるが、特に交番電界を用いる現像方法等にこのようなキャリアを用いると、キャリア付着を十分に改善することができない場合があった。

【0010】 また、従来、電子写真プロセスにおいては、感光体上に電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものであるが、転写工程の後に転写材上に転写されずに感光体上に残った転写残トナーはクリーニング工程により感光体上より除去され、廃トナー容器に蓄えらる。

【0011】このクリーニング工程においては、従来、ブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられているが、いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと捕集されるものであった。しかし、装置面からみると、このようなクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0012】さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用という意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率の良いトナーが求められていた。

【0013】特開昭61-279864公報においては形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報には転写に関してなんの記載もなく、また、実施例を行った結果、転写効率が低く、さらなる改良が必要である。さらに、特開昭63-235953公報においては機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、転写効率はいまだ不十分であり、さらなる改良が必要である。

【0014】さらにまた、特開平2-51168においては、クリーナレスプロセスを達成する手段として球形トナー及び球形キャリアを使用し、安定した帯電特性を得ることで達成しようと試みている。しかしながら、単に球形トナーと球形キャリアを組み合わせた場合、初期特性においては、ある程度満足のものでも、繰り返し使用していくうちにトナー表面の外添剤が埋没、脱離等が発生し、その結果、トナーの転写効率が低下して画像に白抜け、ガサツキ等の欠陥が発生し、さらに感光体上の転写されなかったトナーが感光体に融着（フイルミング）してしまうという欠点があった。

【0015】上述したように、キャリア付着を防止しつつ、高画質化を計るために、種々の手法が試みられてはいるものの、特に上述した欠点を全て改善することができず、現行までのところ得られておらず、更に転写効率が高く、廃トナーの少ない現像剤で実用上において十分な性能を有するものは得られていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述の問題点を解消した二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を使用した現像方法を提供することにある。

【0017】本発明の目的は、キャリア付着、カブリの発生が防止又は抑制され、高画質なトナー画像を形成し得る二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を使用する現像方法を提供することにある。

【0018】本発明の目的は、高画像濃度で高精彩なカラートナー像を形成し得る二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を使用する現像方法を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、現像剤の寿命を延ばし、多数枚の複写においても画像劣化のない現像剤を提供す

ることにある。

【0020】本発明の目的は、転写性に優れ、長期に渡って転写残トナーが少ない二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を使用する現像方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤において、磁性キャリアは個数平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が20個数%以下であり、磁性キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、磁性キャリアの1キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、形状係数SF-1の値が $110 < \text{SF}-1 \leq 180$ であり、かつSF-2の値が $110 < \text{SF}-2 \leq 140$ であり、SF-2から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比 B/A が1.0以下であり、該トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ の関係が

$$3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0 \text{ かつ } S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

であることを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【0022】さらに、本発明は、少なくともトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像剤において、磁性キャリアは個数平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、該個数平均粒径の $1/2$ 倍径以下の分布累積値が20個数%以下であり、磁性キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以上であり、磁性キャリアの1キロエルステッドにおける磁化の強さが $30 \sim 100 \text{emu/cm}^3$ であり、トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、形状係数SF-1の値が $110 < \text{SF}-1 \leq 180$ であり、かつSF-2の値が $110 < \text{SF}-2 \leq 140$ であり、SF-2から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比 A/B が1.0以下であり、該トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ の関係が

$$3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0 \text{ かつ } S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

であることを特徴とする二成分系現像剤を磁界発生手段を内包している現像剤担持体上に担持し、現像剤担持体上に二成分系現像剤の磁気ブラシを形成し、磁気ブラシを潜像担持体に接触させ、交番電界を現像剤担持体に印加しながら潜像担持体の静電潜像を現像してトナー像を形成することを特徴とする現像方法に関する。

【0023】本発明者らが詳細な検討を行ったところ、磁性キャリアについては、現像極（磁極の強さ約1000エルステッド）における磁性キャリアの磁化の強さが30～100emu/cm³で、キャリア粒径が1～100μmの磁性キャリアを用いると現像極における現像剤磁気ブラシの密度が密になり、ドット再現性の良い画像が得られることがわかった。

【0024】しかしながら、画質の向上に相反してキャリア付着が増大する傾向があった。そこで、個数平均粒径が1～100μmで、該個数平均粒径の1/2倍径以下の分布累積値が20個数%以下であるような磁性キャリア粒度分布をシャープにすること、かつ磁性キャリアの比抵抗が1×10¹²Ω以上であるような磁性キャリアの実質的な高抵抗化を行い、磁性キャリアの1キロエルステッドにおける磁化の強さが30～100emu/cm³である磁性キャリアを用いることで、キャリア付着を防止しつつ画質を向上させることができた。

【0025】これはキャリア付着のドライビングフォースが特に交番電界印加における接触現像方法において、現像バイアス印加時に現像スリーブから磁性キャリアへ電荷注入が支配的因子となっているためと考えられる。

【0026】また、その他のキャリア付着の要因としてトナー／磁性キャリア間の摩擦帯電における磁性キャリアの帯電があることもわかった。帯電した磁性キャリアは粒径が大きければ磁気力及び自重により感光体に付着することは少ないが、磁性キャリアの微粉が感光体上へ飛翔する場合がある。

【0027】本発明においてはキャリアの比抵抗はコート後ばかりでなく、コアの比抵抗においても重要である。すなわち、前述した電荷注入によるキャリア付着は、コート磁性キャリアであっても、見掛け上10¹²Ωcm以上であっても、金属鉄コア、マグネタイトコアやフェライトコアのようにコア比抵抗が9×10⁸Ωcm以下であるコアを用いると、磁性キャリア表面にコアが部分的にでも露出した場合には、電荷注入が起こり、キャリア付着を起こしてしまい、また、磁性体を分散した樹脂キャリアでも比抵抗が9×10⁸Ωcm未満であるようなキャリアを用いると電荷注入が起こることをつきとめた。

【0028】また、磁性キャリアの粒径に関しては、その粒度分布がブロードで、特に微粉が多量にある磁性キャリアではキャリア付着量も増大することがわかった。

【0029】したがって、キャリア付着を防止するにはコア比抵抗の高い磁性キャリアを用いるとコアのバルク抵抗が上がり電荷注入を防止でき、かつ微粉をカットした磁性キャリアを用いることでキャリア付着は良好になると考えられる。

【0030】しかし、電荷注入によるキャリア付着を防止できるような従来の樹脂キャリアは、コートを施さずに用いると種々のトナーに対する帯電制御がうまくい

かない場合があった。また、含有する磁性体量が少ない場合には理由は定かではないがトナーへの摩擦帯電付与に不安定な場合があった。

【0031】そこで、本発明の磁性キャリアは電荷注入を防止するような高抵抗コアに樹脂コートを施してキャリア付着を防止すると共にトナーへの帯電量付与を良好にすることが可能となった。

【0032】特に、帯電性とキャリア付着防止を良好に満足できる磁性キャリアの構成として、金属酸化物を多量に含有しつつ、コアの高抵抗化をはかる為、磁性体微粒子の一部をそれより高抵抗で粒径の大きな金属酸化物を置換して用いることで見掛け上キャリア表面近傍の金属酸化物／バインダーの割合を小さくでき、この結果、キャリアバルク抵抗を高くでき、このことにより高画質化と共にキャリア付着を防止できる。又、特に樹脂と金属酸化物を直接重合して磁性キャリアを製造する場合、大きな金属酸化物が表面に多く頭出しして存在することがわかった。また、その粒径比が大きいく程、大粒子が表面に頭出ししやすくなることを見いだした。従って、粒径の大きな高抵抗金属酸化物を導入することで、キャリアコアのバルク電気抵抗をより高めることができると考えられる。さらに、硬化型の樹脂をバインダーとして用いる場合、湿式あるいは乾式等のコート方法に制限されないため種々のコート樹脂を良好にコートでき、トナーに対して良好な帯電付与ができる。

【0033】また、本発明の磁性キャリアを用いることでドット再現性をより向上させる要因は、従来、ドット等の劣化の原因が感光体ドラム上の潜像電荷を低抵抗の磁性キャリアが摺擦することによってリークさせてしまい、電荷のリークした付近のドット状のデジタル静電潜像が不均一な形状となってしまうと推定しており、本発明の磁性キャリアではコア抵抗を高めたために、このような潜像を乱さないものと考えられる。

【0034】従って、本発明の二成分系現像剤は磁性キャリアの磁気力を30～100emu/cm³にすることで現像極における現像剤磁気ブラシの密度を密にすると同時に、コアのバルク抵抗を高め、微粉をカットすることで電荷注入を防ぎ、潜像を乱すことなく現像でき、より高画質画像を得ることができる。

【0035】また、本発明のもう一つの効果である現像剤の劣化を防止し、初期の高画質画像を維持できるのは次のような理由によるものと考えられる。

【0036】すなわち、現像剤が劣化するのは長期にわたる現像剤の使用において、現像器内でトナー／キャリア間、又はキャリア同士に働く磁氣的シェアまたは重量によるシェアが、トナーおよびキャリアにダメージを与えることが主因と考えられる。こうしたダメージを受けた劣化トナーやキャリアは帯電能力的に低下するために現像性が悪化し、カブリやトナー飛散などの原因となる。また、外添剤が埋没したり脱離した劣化トナーは現

10

20

30

40

50

像性のみならず転写性も悪く、感光体上の転写残留トナーとなり、転写画像にトナー白抜けなどの画像欠陥を引き起こす。本発明の現像剤はキャリア磁気力を低減することで現像機内での剤に働くシェア、特に現像剤担持体と層厚規制部材間でのシェアを低減することが可能となり、その結果、トナーの外添剤の埋没、脱離を抑制でき、更にキャリア表面のコート樹脂の剥離やトナースペントを抑制できる為、初期から長期に渡って高画質画像を維持できると考えられる。

【0037】さらに本発明の特徴である、トナーの転写性が良好で、転写残トナーが低減されるのは、トナーの形状係数を制御することで、トナー現像後に感光体表面とトナー間に働く種々の力、例えばファンデルワールス力や局所的なクーロン力を低減することによるものと考えられる。すなわち、本発明のトナーは粒子としての形状と微細な表面状態の双方を適切に制御することで従来のトナーに比べ格段と転写性を向上させることが可能となったと考えられる。トナー粒子の形状SF-1は感光体に現像された時のトナー層バルクに働く電界強度に影響を与え、SF-2は感光体表面と直接接しているトナー粒子表面との間に働く力に影響を与え、これらの力を低減する向上したものと考えられる。

【0038】以下、本発明を詳細に説明する。

【0039】本発明に使用できるキャリアの粒径は、高画質化の観点からはできるだけ小さくすることが好ましいが、磁気力と粒径の関係によりキャリア付着が生じてくる。かかる観点から、本発明で使用できるキャリアは小粒径キャリアであり、その個数平均粒径としては1～100 μ mの範囲のものを使用することができ、キャリア磁化の強さが30～100emu/cm³のとき数平均粒径が25～80 μ mの範囲であることが高画質、キャリア付着防止、耐久による現像剤劣化防止の観点から好適である。キャリア粒径が100 μ mを越えると磁気ブラシが感光体表面を摺擦するときに掃き目を生じやすくなるために高画質の観点から好適でない。また、1 μ mより小さくなるとキャリア1個の持つ磁気力が小さくなるためにキャリア付着を生じやすくなる。

【0040】また、本発明において重要なことはキャリアの個数平均粒径の1/2倍径以下の分布累積値が20個数%以下となるような粒度分布を有することである。1/2倍径以下の分布累積値が20個数%を越えると、前述したようにキャリア付着が増大したり、トナーへの帯電付与が不良になったりする点で好ましくない。本発明で使用するキャリア粉体の粒径測定方法については後述する。

【0041】本発明に使用できるキャリアの磁気特性としては、1クロエルステッドでの磁化の強さが30～100emu/cm³のものを使用することが必須であり、さらに好適には40～90emu/cm³の範囲であるような低磁気力のキャリアを使用することが好まし

い。先述したように、キャリアの磁化の強さはキャリア粒径により適宜選択される。磁化の強さが100emu/cm³を越えるとキャリア粒径にも関係するが、現像極での現像スリーブ上に形成される現像ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうためコピー画像上に掃き目ムラを生じたり、特に多数枚の複写による現像剤の耐久劣化により中間調のガサツキ、ベタ像のムラなどの画像劣化を引き起こしてしまう。また、30emu/cm³未満では、キャリアの磁気力不足となりキャリア付着を生じたり、トナー搬送性を不良にしてしまう。

【0042】なお、本発明における磁気特性の測定は、理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-30を用いて行った。なお、測定条件の具体例は後述するものとする。

【0043】本発明で使用されるキャリアの比抵抗は5 $\times 10^4$ V/mの電界強度において1 $\times 10^{12}$ Ω cm以上の抵抗を有することが必須である。1 $\times 10^{12}$ Ω cm未満の比抵抗では先述したようにキャリア付着、及び潜像の顕像化過程での画像の低画質化が著しく、高画質、高精彩といった本発明の目的が達成できない。本発明で使用するキャリア粉体の抵抗測定方法については後述する。

【0044】また、キャリアコアの比抵抗は5 $\times 10^4$ V/mの電界強度において1 $\times 10^{10}$ Ω cm以上の抵抗を有することが重要である。1 $\times 10^{10}$ Ω cm未満の比抵抗ではコートキャリアにおいても一部分でもコアが露出した場合に電荷注入が起こったり、潜像をリークしたりするためにキャリア付着やドット再現性の低下を招き本発明の目的が達成できない。

【0045】本発明のキャリアのコア材として、磁性を示すMO \cdot Fe₂O₃またはMF₂O₄の一般式で表されるマグネタイト、フェライト等を好ましく用いることができる。ここで、Mは2価あるいは1価の金属イオンMn、Fe、Ni、Co、Cu、Mg、Zn、Cd、Li、等が相当し、Mは単独あるいは複数の金属として用いることができる。例えばマグネタイト、 γ 酸化鉄、Mn-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Li系フェライト、Cu-Zn系フェライトと言った鉄系酸化物を挙げることができる。中でも安価で種々の金属を含まないマグネタイトがより好ましく用いることができる。

【0046】また、他の金属酸化物としてMg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb等の金属を単独あるいは複数用いた非磁性の金属酸化物および上記磁性を示す金属酸化物を使用できる。例えば非磁性の金属酸化物としてAl₂O₃、SiO₂、CaO、TiO₂、V₂O₅、CrO₂、MnO₂、Fe₂O₃、CoO、NiO、CuO、Zn

O、SrO、Y₂O₃、ZrO₂系を使用することができ
る。

【0047】上述した金属酸化物は単独でキャリアコアとして用いることもできるが、その場合、コア表面を強烈に酸化させる等の処理を行い、コア比抵抗を $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にして用いることが必要である。また、とくに好ましいキャリア形態として、樹脂に上記の金属酸化物を分散してキャリアコアとして用いることが挙げられる。この場合、1種類の金属酸化物を樹脂に分散して用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも2種以上の金属酸化物を混合した状態で用いることができる。なお、その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのがバインダーとの密着性、キャリア強度を高めるためにより好ましい。例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトと $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、マグネタイトとSiO₂、マグネタイトとAl₂O₃、マグネタイトとTiO₂、マグネタイトとCu-Zn系フェライト等を好ましく用いることができる。中でもマグネタイト、ヘマタイトの組み合わせが価格面、キャリア強度の面から好ましく用いることができる。

【0048】上記の金属酸化物を樹脂に分散してコアとする場合、磁性を示す金属酸化物の個数平均粒径はキャリア粒径によっても変わるが、0.02~2 μm までのものが好ましく用いることができる。また、2種以上の金属酸化物を分散させて用いる場合、磁性を示す金属酸化物の個数平均粒径は0.02~2 μm までのものが用いることができ、他方の金属酸化物の個数平均粒径は、0.05~5 μm のものが使用できる。この場合、磁性粒子（粒径 r_a ）に対して他方の金属酸化物（粒径 r_b ）の粒径比 r_b/r_a は1.0~5.0倍であることが好ましい。1.0倍未満であると比抵抗の低い金属酸化物粒子が表面に出やすくなり、後述するがキャリアコアの抵抗を十分に上げることができず、本発明のキャリア付着を防止する効果が得られにくくなる。また、5.0倍を越えると樹脂中への金属酸化物粒子の取り込みがうまくいかなくなり、キャリアの強度が低下し、キャリア破壊を引き起こしやすくなる。本発明で使用する金属酸化物の粒径測定方法については後述する。

【0049】また、樹脂に分散して用いる金属酸化物の比抵抗は磁性粒子が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の範囲のものを使用でき、特に、2種以上の金属酸化物を混合して用いる場合には、磁性を示す粒子が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の範囲のものであり、他方の金属酸化物粒子は磁性粒子よりも高い比抵抗を有するものを用いることが必要である。好ましくは本発明に用いる他方の金属酸化物の比抵抗は $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものが好ましく用いられる。

【0050】磁性粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると分散する金属酸化物の含有量を減量しても所望のキャリア比抵抗が得られず、電荷注入を招き、画質

を落としたり、キャリア付着を招いてしまう。また、2種以上の金属酸化物を分散する場合には粒径の大きな金属酸化物の比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるとキャリアコアの比抵抗を十分に高めることができず、本発明の効果が得られにくくなる。本発明で使用する金属酸化物の比抵抗測定方法については後述する。

【0051】本発明の金属酸化物分散樹脂コアの金属酸化物の含有量は、50重量%~99重量%である。金属酸化物の量が50重量%未満であると帯電性が不安定になり、特に低温低湿環境下においてキャリアが帯電し、その残留電荷が残存しやすくなるために微粉トナーや外添剤等がキャリア表面に付着しやすくなる。また、99重量%を越えるとキャリア強度が低下して、耐久によるキャリアの割れなどの問題を生じやすくなる。

【0052】さらに本発明の好ましい形態としては、2種以上の金属酸化物を分散した金属酸化物分散樹脂コアにおいて、含有する金属酸化物全体に占める磁性を有する金属酸化物の含有量が30重量%~95重量%である。30重量%未満であるとコアの高抵抗化は良好になる半面、キャリアとしての磁気力が小さくなり、キャリア付着を招く場合がある。また、95重量%を越えると磁性を有する金属酸化物の比抵抗にもよるが、より好ましいコアの高抵抗化ははかれない。

【0053】本発明の金属酸化物分散コアに用いられるバインダー樹脂としては、ビニル系モノマーを重合して得られる全ての樹脂が挙げられる。ここで言うビニル系モノマーとしては例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレン、等のスチレン誘導体と、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン及び不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンなどの不飽和ジオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸及びアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アク

リル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；マレン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクト等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、アクロレイン類などが挙げられ、これらの中から1種又は2種以上使用して重合させたものが用いられる。

【0054】また、ビニル系モノマーから重合して得られる樹脂以外にポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル縮合系樹脂あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物を用いることができる。

【0055】本発明の金属酸化物分散コアを製造する方法としては、ビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、金属酸化物、その他硬化剤等の添加剤を混合機により十分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の混練機を用いて熔融、混練して、これを冷却後、粉碎分級を行なってキャリアコアを得ることができる。この際、得られた金属酸化物含有樹脂粒子を熱あるいは機械的に球形化してコアとして用いることが好ましい。

【0056】また、本発明の金属酸化物分散コアを製造する方法としては、上記樹脂と前述した金属酸化物を熔融混練し、粉碎してキャリアコアとする方法の他に直接モノマーと金属酸化物を混合、重合してキャリアコアを得る方法もある。このとき、重合に用いられるモノマーとしては、前述したビニル系モノマーの他にエポキシ樹脂の出発原料となるビスフェノール類とエピクロリドリン、フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類、尿素樹脂の尿素とアルデヒド類、メラミンとアルデヒド類等が用いられる。例えば、硬化系フェノール樹脂を用いたキャリアコアの製造方法としては、水性媒体中でフェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で前述した金属酸化物および分散安定剤を入れ、懸濁重合しコアを得る。

【0057】特に好ましく本発明のキャリアコアを製造する方法としては、キャリアコアの強度をアップさせたり、コート樹脂をより良好にコートするためにバインダーを架橋させて用いるのが好ましい。例えば、熔融混練時に架橋成分を添加し混練時に架橋させる、あるいは架橋成分を入れたモノマーを使用する等の方法を挙げることができる。

【0058】本発明に用いるキャリアは本発明に使用する

るトナーの帯電量に合わせて適当なコート樹脂をコートしても良い。本発明で使用されるコート材のコート量は、0.1重量%～10重量%の範囲であり、さらには0.3重量%～5重量%の範囲であることが最も好適である。また、本発明の金属酸化物分散樹脂キャリアではこの範囲内において、コートキャリア表面の金属酸化物の露出密度が5個/ μm^2 以下であることがキャリア付着を良好に防止するには好ましい。さらに好ましくは3個/ μm^2 以下である。

10 【0059】コート量が0.1重量%未満ではキャリアコア材を十分にコートすることが困難となり、特に耐久後にトナーに対して十分な帯電付与制御ができない。また、10重量%を越えると、樹脂コート量が多すぎるため比抵抗は所望の範囲とすることができず流動性が低下したり、多数枚の複写による耐久画像特性が劣化する等の点で好ましくはない。コートキャリア表面の金属酸化物の露出密度の算出方法は後述する。

20 【0060】本発明に使用できるコート樹脂としては、絶縁性樹脂を好適に使用することができる。ここで、使用される絶縁性樹脂としては熱可塑性の樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても使用でき、具体的には例えば熱可塑性の樹脂としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-アクリル酸共重合体、等のアクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、ビドロキシメチルセルロース、ビドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレートと言った、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂ポリエーテルケトン樹脂を挙げることができる。

40 【0061】またかかる硬化性樹脂としては、具体的には例えば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、具体的には例えば無水マレイン酸、-テレフタル酸-多価アルコールの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリブタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。上述した樹

脂は、単独でも使用できるがそれぞれを混合して使用してもよい。また、熱可塑性樹脂に硬化剤などを混合し硬化させて使用することもできる。

【0062】本発明のコートキャリアを好ましく製造する方法としてはキャリアコア材を浮遊流動させながらコート樹脂溶液をスプレーしコア材表面にコート膜を形成させる方法、およびスプレードライ法が挙げられる。上記コート方法は特に熱可塑性樹脂を用いた金属酸化物分散樹脂コアにコートする場合に好適である。

【0063】また、その他のコート方法として、剪断応力を加えながら溶媒を徐々に揮発させるといった他のコート方法によっても本発明の樹脂コートキャリアを製造することができる。かかる方法としては具体的にはコート樹脂のガラス転移点以上で溶媒揮発後に固着したキャリアを解砕する方法、及び剪断応力を加えつつ被膜を硬化、解砕する方法によっても製造することができる。

【0064】本発明のキャリアの高密度は、 3.0 g/cm^3 以下が好ましい。 3.0 g/cm^3 を越えると現像剤中でのシェアが大きくなりコート材のトナーへのスペ*

*ント、あるいはコート剥がれを生じやすくなる。なお、本発明のキャリアの高密度の測定は、JIS K5101に記載の方法に準じて行う。

【0065】本発明のキャリアは、その形状がどのようなものであってもよく、適宜所定のシステムに都合のよいように選択できる。しかしながら、本発明のキャリアの球形度は、200以下が好ましい。本発明のキャリアは、球形度が200を越えると、現像剤としての流動性が劣るようになり、トナーへの摩擦帯電付与能力の低下や現像極において磁気ブラシの形状が不均一になるために高画質な画像が得られなくなる。なお、本発明のキャリアの球形度の測定は、日立製作所（株）社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡S-800によりキャリアをランダムに300個以上抽出し、ニレコ社製の画像処理解析装置Luzex 3を用いて、次式によって導かれる球形度を求めることで行う。

【0066】

【数1】

$$\text{球形度} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

MXLNG : キャリアの最大径
AREA : キャリアの投影面積

【0067】ここで、球形度は100に近いほど球形に近いことを意味している。

【0068】本発明のキャリアにおいて、先述したようにキャリア粒径と磁気力は複写画像の高画質化に対して重要なパラメータである。本発明の高画質化の指標として上述のキャリア粒径及び磁気力から、キャリア高画質化パラメーターKPが下記式の様に定義できる。

【0069】 $KP = I \times D$

(上式中Iはキャリアの emu/cm^3 単位の磁気力、Dはcm単位のキャリア粒径である。) 本発明のキャリアのキャリア高画質化パラメーターは、 $0.08 < KP < 0.8\text{ emu/cm}^2$ の範囲であることが本発明の目的を達成するためには好ましく、さらには $0.1 < KP < 0.6\text{ emu/cm}^2$ の範囲がより好適である。

【0070】キャリア高画質化パラメーターKPが0. ※ $3.0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$ かつ、Sb ≥ St × 1.5 + 1.5

であることを特徴とする。

【0072】好ましくはSF-1の値が $120 \leq SF-1 \leq 160$ であり、かつSF-2の値が $115 \leq SF-2 \leq 140$ であるトナーが用いられる。

【0073】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800)を用い1000倍に拡大した $2\mu\text{m}$ 以上のトナー像を10 50

※ 0.8 emu/cm^2 よりも小さくなると磁気ブラシに対するスリーブからの拘束力が小さくなるためにキャリア付着を防止することが出来なくなる場合があり、また、 0.8 emu/cm^2 よりも大きくなると、磁気ブラシの密度が低くなり、また剛直になるために、高画質化の目的が達成できなくなる場合がある。

【0071】また、本発明に供せられるトナーについて説明すると、本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、かつSF-2の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、SF-2から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比B/Aが1.0以下であり、該トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積Sb (m^2/cm^3)と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積St (m^2/cm^3)の関係が

$$S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

0個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0074】

【数2】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【0075】(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す)

形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0076】トナーの形状係数SF-1が110以下の時あるいはトナーの形状係数SF-2が110以下の時、及びSF-2から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比A/Bが1.0を越えると、一般にクリーニング不良が発生しやすく、SF-1が180を越えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすく地かぶりや反転かぶりが生じやすい。また、SF-2が140を越えると、静電像保持体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、及びベタ画像の転写ボソ抜けやドットの乱れを生じ、好ましくない。この際、トナーとしては粉砕法で製造したトナーが好ましく用いられる。

【0077】また、比B/Aは図3において、原点を通る直線の傾きを示し、好ましくはこの値が0.2~0.9(さらには0.35~0.85)であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるために、好ましい。

【0078】さらにまた、トナー粒子表面に無機微粉体を有することで、転写効率の向上及びベタ画像の転写ボソ抜けが改善される。この時、BET法によって測定された単位体積あたりの比表面積S_bと、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径(D₄)から算出した単位体積あたりの比表面積S_t(S_t=6/D₄)の関係が3.0≤S_b/S_t≤7.0かつ、S_b≥S_t×1.5+1.5であることが好ましく、さらにS_bが3.2~6.8m²/cm³(より好ましくは3.4~6.3m²/cm³)であることがよい。

【0079】上記比率が3.0倍未満であると転写効率が不十分であり、7.0倍をこえると画像濃度が低下する。これはトナー粒子に添加される無機微粒子がトナー粒子とトナー像担持体との間でスペーサーとして有効に挙動することに因ると考えられる。

【0080】上記範囲のトナーの比表面積はトナー粒子の比表面積とトナー粒子に添加する無機微粉体の比表面積、添加量及び添加混合強度を制御することで達成される。添加混合強度が強すぎると、無機微粒子がトナー粒子中に埋め込まれてしまい、転写効率の向上が不十分である。

【0081】さらには無機微粉体が有効に使われるため

にトナー粒子の体積あたりの比表面積S_rが1.2~2.5m²/cm³(好ましくは1.4~2.1m²/cm³)であり、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から計算される体積あたりの理論比表面積の1.5~2.5倍であることがよい。また、無機微粉体の添加によって、比表面積は1.5m²/cm³以上増加することが好ましい。無機粒子を添加する前のトナー粒子の1nm~100nmの細孔の積算細孔面積比率曲線における、60%細孔半径が3.5nm以下であるほうがよい。この際、トナーのBET比表面積S_bとトナー粒子のBET比表面積S_rの比S_b/S_rの値は2~5の範囲にあることが好ましい。

【0082】これらは、トナー粒子に添加される無機微粉体の一次粒径以上の、トナー粒子中の細孔を減ずることによって、該無機微粉体がさらに有効に挙動し、転写効率を向上させるものと考えられる。

【0083】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。また、60%細孔半径は、脱離側の細孔半径に対する積算細孔面積比率曲線から求めた。オートソープ1においては細孔分布の計算はBarrett, Joyner, & Harenda (B. J. H.) によって、考えられたB. J. H法で行う。

【0084】更に高画質化のためより微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は重量平均径が3μm~9μmであることが好ましい。重量平均径が3μm未満のトナー粒子に於いては、転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残のトナーが多く、さらに、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。また、トナー粒子の重量平均径が9μmを越える場合には、ハーフトーン画像の再現性が十分ではない。

【0085】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社装)等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、ISOTONR-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる所の体積分布から求め

た体積基準の重量平均粒径(D4)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径(D1)を求めた。

【0086】また、本発明に係わるトナーの単位体積あたりの帯電量(二成分法)は $30 \sim 80 \text{ C/m}^2$ (より好ましくは $40 \sim 70 \text{ C/m}^2$)であることが、好ましい。

【0087】本発明におけるトナーの二成分法による帯電量(二成分トリボ値)の測定法を以下に示す。

【0088】また、本発明にかかわるトナーに用いられる結着樹脂としてはGPC分子量分布において、低分子量のピークが $3000 \sim 15000$ の範囲にあることが、粉砕法で生成したトナーの形状を熱機械的衝撃力でコントロールするうえで好ましい。低分子量のピークが 15000 を越えると、形状係数SF-1、SF-2を本発明の範囲に制御しにくく、転写効率の向上が十分ではない。また、 3000 未満では、表面処理時に融着を生じやすい。

【0089】分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF(テトラヒドロフラン)溶剤で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。

【0090】また、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、 $2 \sim 100$ を示す樹脂が本発明には好ましい。

【0091】また、トナーのガラス転移点 T_g は定着性、保存性の観点から $50^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ (さらに好ましくは、 $52^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$)が好ましい。

【0092】本発明に係わるトナーのガラス転移点 T_g の測定にはたとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。

【0093】測定方法は、ASTMD3418-82に準じて行う。本発明においては、試料を1回昇温させ前履歴をキャンセルした後、急冷し、再度、昇温速度 10°C/min 、温度 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0094】本発明のトナーに使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチ

ルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい粘着樹脂である。

【0095】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせで用いられる。

【0096】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1、3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0097】また、圧力定着用に供せられるトナー用の結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が上げられる。これらは単独又は混合して用いることが好ましい。

【0098】また、定着時の定着部材からの離型性の向

上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス、及びその誘導体、フィッシャートロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には硫化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0099】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0100】本発明のトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又はトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとする事が可能である。

【0101】トナーを負荷電性に制御するものとして、例えば、下記物質がある。例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0102】また、正荷電性に制御するものとして下記物質が例示される。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせる事ができる。

【0103】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いる事が好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は4 μm 以下さらには3 μm 以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤を現像剤に内添する場合は結着樹脂100重量部に対して0.1ないし20重量部、特に0.2ないし10重量部使用することが好ましい。

【0104】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤

としてカーボンブラック、マグネタイトなどが利用される。

【0105】また、イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.

I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0106】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、5；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0107】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0108】本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1～20重量部添加して用いられる。

【0109】また本発明のトナーに含有される無機微粉体としては公知のものが用いられるが、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上の為、シリカ、アルミナ、チタニア、あるいはその複酸化物の中から選ばれる事が好ましい。さらにはシリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及びアルコキシド水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O_3 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。

【0110】また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン、等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いる事によって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0111】本発明に用いられる無機微粉末はBET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与え、トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.1～8重量部、好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは1.0をこえて3.0重量部まで使用するのが特に良い。また、本発明に用いられる無機微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。

【0112】高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉末は少なくともシリコンオイルで処理されていることがさらに好ましい。また、転写性および/またはクリーニング性向上のために一次粒径 30 nm を越える（好ましくは比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0113】本発明のトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、あるいは例えば酸化チタン粉末、硫化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いる事もできる。

【0114】また、このような微粉末の外添処理は、ヘンシェルミキサー等の混合機を使用して行うことができる。このようにして得られたトナーは本発明のキャリア粒子と混合されて2成分現像剤とされる。上述の2成分現像剤を形成する場合、現像プロセスにも依存するが典型的には現像剤中のトナーの割合が1～20重量%、より好ましくは1～10重量%の範囲であることが好適である。

【0115】本発明に係るトナーを作成するには、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性

体を分散又は溶解せしめ、冷却固化、粉碎後、分級および表面処理を行なってトナー粒子を得、無機微粉末を添加混合することによって本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0116】表面処理としては、粉碎法トナー粒子を水中に分散させ加熱する温浴法、熱気流中を通過させる熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などが挙げられるが、本発明においては、機械的衝撃法において処理温度をトナ粒子のガラス転移点の温度（ $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ ）を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、表面の 10 nm 以上の半径の細孔を減じ、無機微粉末を有効に働かせ、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0117】また、本発明に係るトナーは特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0118】本発明に用いる現像方法としては、例えば図1に示すような現像器を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、現像剤ブラシが潜像担持体、例えば、感光体ドラム3に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像スリーブ1と感光体ドラム3の距離（S-D間距離）Bは $100\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。 $100\text{ }\mu\text{m}$ より狭いと現像剤の供給が不十分になり、画像濃度がでなくなり、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ を越えると現像極S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着を生じたりする。

【0119】交番電界のピーク間の電圧は $500\sim5000\text{ V}$ が好ましく、周波数は $500\sim10000\text{ Hz}$ 、好ましくは 500 から 3000 Hz であり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、 500 V より低いと十分な画像濃度が得られず、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、 5000 V を越える場合には現

像ブラシを介して、かえって潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0120】また、本発明のごとき良好に帯電した現像剤を使用することで、カブリ取り電圧 (V back) を低くすることができ、感光体の1次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V back は、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下である。

【0121】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0122】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。また、10000Hzを越えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招く。

【0123】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ1上の磁気ブラシの感光体ドラム3との接触幅、現像ニップCを3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することができず、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に押さえることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材2と現像スリーブ1との距離Aを調整したり、現像スリーブ1と感光ドラム3との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0124】本発明においては、特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、本発明のキャリアおよびトナーを用いたときの現像剤および現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。また、転写においても本発明のごとき形状係数を制御したトナーを用いることで高転写率が達成でき、したがってハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。以下に本発明で使用する種々の測定方法を記載する。

【0125】本発明で使用したキャリア粒径の測定方法を記載する。本発明のキャリアの粒径は、光学顕微鏡によりランダムに300個以上抽出し、ニレコ社(株)製の画像処理解析装置Luzex 3により水平方向フェレ径をもってキャリア粒径として測定し、個数平均粒径を算出するものとする。この条件で測定した個数基準の粒度分布より個数平均粒径の1/2倍径累積分布以下の累積割合を求め、1/2倍径累積分布以下の累積値を計算する。

【0126】本発明で使用するキャリアの磁気特性は理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BH

V-30を用いて測定する。キャリア粉体の磁気特性値は1キロエルステッドの外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求める。キャリアは体積約0.07cm³の円筒状のプラスチック容器に十分密になるようにパッキングした状態に作製する。この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の体積を測定して、これをもって単位体積当たりの磁化の強さを求めるものとする。

【0127】本発明のキャリア比抵抗測定は図2に示す測定装置を用いて行う。セルEに、キャリアを充填し、該充填キャリアに接するように電極21及び22を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定することにより比抵抗を求める方法を用いる。上記測定方法においては、キャリアが粉末であるために充填率に変化が生じ、それに伴い比抵抗が変化する場合があります、注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリアと電極との接触面積S=約2.3cm²、厚みd=約2mm、上部電極22の荷重180g、印加電圧100Vとする。

【0128】また、本発明で使用する金属酸化物の粒径測定方法を以下に記載する。本発明の金属酸化物の個数平均粒径は、日立製作所(株)社製透過型電子顕微鏡H-800により5000～20000倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに300個以上抽出し、ニレコ社(株)製の画像処理解析装置Luzex 3により水平方向フェレ径をもって金属酸化物粒径として測定し、平均化処理して個数平均粒径を算出するものとする。

【0129】本発明の金属酸化物の比抵抗測定はキャリア比抵抗の方法に準じる。図2のセルEに、金属酸化物を充填し、該充填金属酸化物に接するように電極21及び22を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定することにより比抵抗を求める方法を用いる。金属酸化物の充填に際して電極が試料に対して均一に接触するように上部電極21を左右に回転させつつ充填を行う。上記測定方法において比抵抗の測定条件は、充填金属酸化物と電極との接触面積S=約2.3cm²、厚みd=約2mm、上部電極22の荷重180g、印加電圧100Vとする。

【0130】本発明のコートキャリア粒子のキャリア表面における金属酸化物露出密度は、5000～10000倍に拡大した走査型電子顕微鏡S-800(日立製作所(株)製)による写真画像(加速電圧1kV)を画像処理解析装置Luzex 3(ニレコ社製)を用いて測定する。すなわちキャリア粒子1個について垂直上部からキャリアを走査顕微鏡で観測し、キャリア粒子表半球について二次元的に単位面積当りの金属酸化物の露出個数をカウントし、算出する。この操作を本発明ではランダムに300個以上のキャリアを抽出して平均化処理を行うものとする。

【0131】以下に本発明で使用した摩擦帯電量の測定

方法を記載する。トナーとキャリアをトナー重量が5重量%となるように混合し、ターブラミキサーで60秒混合する。この現像剤を底部に500メッシュの導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の重量差と容器に接続されたコンデンサーに蓄積された電位から摩擦帯電量を求める。この際、吸引圧を250mmHgとする。この方法によって、摩擦帯電量を下記式を用いて算出する。

【0132】

(トナー製造例1)

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体 (低分子量側ピーク 約5000、ガラス転移点T_g 58℃)

- ・モノアゾ染料の鉄錯体 (負帯電性制御剤)
- ・カーボンブラック
- ・低分子量ポリオレフィン (離型剤)

上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級してトナー粒子を得た。該トナー粒子を熱機械的衝撃力 (処理温度60℃) により表面処理し、得られたトナー粒子に対し1.5wt%のシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ (処理後のBET比表面積120m²/g) と0.5重量%の球状シリカ (BET

(トナー製造例2)

・ポリエステル樹脂 (低分子量側ピーク 約7000、ガラス転移点T_g 63℃)

- ・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 (負帯電性制御剤)
- ・銅フタロシアニン顔料

上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級してトナー粒子を得た。該トナー粒子を熱機械的衝撃力 (処理温度64℃) により表面処理し、得られたトナー粒子に対し1.5wt%のシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ (処理後のBET比表面積120m²/g) を添加し、混合機にて混合し重量平均粒径6.5μmのシアントナーBを得た。得られたトナーの重量平均粒径6.5μm、個数平均粒径5.3μm、SF-1が140、SF-2が127、BET比表面積が5.7m²/cm³であった。また、トナー粒子のBET比表面積は1.9m²/cm³であった。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0135】

【表1】

$$* Q (\mu C/g) = (C \times V) \times (W_1 - W_2)^{-1}$$

(式中W₁は吸引前の重量でありW₂は吸引後の重量であり、Cはコンデンサーの容量、及びVはコンデンサーに蓄積された電位である。)

以下に本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【0133】

【発明の実施の形態】

100重量部

2重量部

4重量部

2重量部

※ T比表面積20m²/g、一次粒径0.1μm) を添加し、混合機にて混合し黒トナーAを得た。得られたトナーの重量平均6.7μm、個数平均粒径5.5μm、SF-1が141、SF-2が125、BET比表面積が5.3m²/cm³であった。また、トナー粒子のBET比表面積は1.7m²/cm³であった。得られたトナーの物性を第1表に示す。本発明においてトナーの粒径はコールターカウンターマルチサイザー (コールター社製) を用いて測定した。

【0134】

100重量部

2重量部

5重量部

	形状係数			トナー物性							トナー粒子物性	
	SF-1	SF-2	比B/A	体積当りのBET比表面積Sb(m ² /cm ³)	重量平均粒径D4(μm)	密度(g/cm ³)	体積当りの理論比表面積St(m ² /cm ³)	Sb/St	トナーのガラス転移点Tg(°C)	トナーの単位体積当りの帯電量(c/m ²)	体積当りのBET比表面積(m ² /cm ³)	60%平均細孔半径(nm)
トナーA	141	125	0.61	5.3	6.7	1.05	0.90	5.9	58	55	1.7	3.1
トナーB	140	127	0.68	5.7	6.5	1.05	0.92	6.2	63	58	1.9	3.1
トナーC	141	125	0.61	4.2	6.5	1.05	0.92	4.6	58	60	1.7	3.2
トナーD	160	147	0.78	5.8	6.6	1.05	0.91	6.4	58	69	2.3	3.7
トナーE	170	157	0.81	6.1	6.5	1.04	0.92	6.6	55	54	2.4	3.9

20

30

*

(トナー製造例5)

・ポリエステル樹脂

(低分子量側ピーク 6000 ガラス転移点Tg 55°C) 100重量部

・カーボンブラック

5重量部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩(負帯電性制御剤) 2重量部

上記組成物をエクストルーダーを用い十分熔融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗碎物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダー効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級し、重量平均径が7.9μmであり、SF-1が170、SF-2が157の粉碎法の黒トナー粒子を得た。得られた黒トナ※

(実施例1)

*【0136】(トナー製造例3)無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子(BET比表面積100m²/g)、を1.2wt%用いる以外はトナー製造例1と同様にし、黒トナーCを得た。得られたトナーの物性を第1表に示す。

【0137】(トナー製造例4)トナー製造例1において熱機械的衝撃による表面処理を行わなかった以外は同様にして黒トナーDを得た。得られたトナーの物性を第1表に示す。

【0138】

※一粒子にイソブチルトリメトキシシランで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子(BET比表面積100m²/cm³)を2wt%外添し流動性に優れた黒トナーEを得た。得られたトナーの物性を第1表に示す。

33

フェノール

ホルムアルデヒド

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

マグネタイト

(粒径0.24 μ m、比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (粒径0.60 μ m、比抵抗 $9 \times 10^9 \Omega \text{cm}$)

上記材料と塩基性触媒として28%アンモニア水、重合安定化剤としてフッ化カルシウム、水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させた。その後、30℃まで冷却し、0.5lの水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗いし、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に50~60℃で乾燥して、マグネタイトとヘマトタイトとをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコアを得た。これを多分割分級器、具体的には、エルボウジェットラボEJ-L-3(日鉄鉱業社製)を用いて分級を行い、微粉をカットした。得られたキャリアコアは個数平均粒径28 μ mで、14 μ m(1/2倍径)以下の分布累積値は0.5個数%であった。また、得られたコアの抵抗は、 $7.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0139】得られたコア粒子の表面に熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。コート樹脂量が1.0重量%になるようトルエンを溶媒として10重量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を揮発させてキャリア*

34

10%

6%

31%

53%

*アへのコートを行った。このコートキャリア粒子を200℃で1時間キュアし、解砕した後、200メッシュの籠で分級してキャリア粒子を得た。得られたキャリア粒子の個数平均粒径28 μ m、粒度分布はコアと実質的に同等であった。

【0140】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面の平均金属酸化物露出密度は2.4個/ μm^2 であった。

【0141】また、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $8.2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、キャリア粒子の磁気特性を測定した結果、そのときの磁気特性は、1キロエルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) = $57 \text{emu}/\text{cm}^3$ であった。(試料のパッキング密度2.10 g/cm^3)

なお実施例で使用したキャリア物性表を表2に記載する。

【0142】

【表2】

実施例 および 比較例	キャリア粒径 (μm)	キャリア1/2径以下 の累積分布値 (個数%)	σ_{1000} (emu/cm^3)	比抵抗		キャリア表面の平均 金属酸化物露出密度 (個/ μm^2)
				コア (Ωcm)	キャリア (Ωm)	
実施例1	28	0.5	57	7.2×10^{12}	8.2×10^{13}	2.4
実施例2	28	0.4	88	5.3×10^{12}	6.8×10^{12}	2.7
実施例3	実施例1に同じ					
比較例1	実施例1に同じ					
比較例2	実施例2に同じ					
実施例4	34	2.2	80	3.6×10^{12}	3.9×10^{13}	2.2
実施例5	28	11.3	66	5.1×10^{11}	4.7×10^{13}	3.6
実施例6	33	12.6	80	7.7×10^{12}	8.1×10^{13}	2.0
比較例3	32	22.1	206	4.0×10^8	1.8×10^{10}	—
比較例4	28	23.3	50	9.2×10^{12}	9.3×10^{12}	1.9
比較例5	35	6.8	166	3.5×10^8	1.8×10^{10}	1.4

【0143】上記キャリアと上述の黒トナーAとをトナー濃度9.0重量%となる様に混合し現像剤を得た。こ

の現像剤をキヤノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500改造機を用いて画像出しを行った。この現像部

周辺の複式図を図 1 に示し、これをもって説明する。現像器の現像剤担持体（現像スリーブ）1 と現像剤規制部材（磁性ブレード）2 との距離 A を $600\mu\text{m}$ 、現像スリーブ 1 と静電潜像担持体（感光ドラム）3 との距離 B を $500\mu\text{m}$ とした。このときの現像ニップは 5mm であった。また、現像スリーブ 1 と感光ドラム 3 との周速比は $2.0:1$ 、現像スリーブ 1 の現像極 S1 の磁場が 1 キロエルステッド、さらに現像条件は、交番電界 2000V （ピーク間電圧）、周波数 2200Hz の矩形波であり、および現像バイアス -470V となるように設定した。さらに、トナー現像コントラスト（Vcont） 350V 、カブリ取り電圧（Vback） 80V とした。また、感光ドラムの一次帯電は -560V とした。この現像器を用いて上記の現像条件で、感光体上のデジタル潜像（スポット径 $64\mu\text{m}$ ）を現像した。

【0144】この結果、ベタ画像の濃度が 1.61 と高く、また、ドットのガサツキもなく、ハーフトーン部の

再現性も良好であった。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。また、この時のベタ画像部の感光体から転写紙上へのトナー転写効率を測定したところ 98% と高い値を示した。

【0145】また、 30000 枚の画像複写耐久試験を行った。 30000 枚後におけるベタ画像の濃度が 1.62 と初期と同様に安定して高く、ハーフトーン部の再現性も良好であった。さらに、カブリやキャリア付着も認められなかった。また、この時の転写効率は 97% と初期と変わらず良好であった。また、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、コート材の剥がれもなく、初期のキャリア表面と同様な表面状態を呈していた。尚、本実施例の結果を表 3 に記載する。

【0146】

【表 3】

実施例 ／比較例	初期画像出し						30000枚耐久後画像出し					
	現像ニップ (mm)	ベタ画像濃度	ハーフトー ンガサツキ	キャリア 付着	カブリ	転写効率 (%)	ベタ画像濃度	ハーフトー ンガサツキ	キャリア 付着	カブリ	転写効率 (%)	
実施例1	5	1.61	◎	○	◎	98	1.62	◎	○	◎	97	
実施例2	5	1.48	○	◎	◎	97	1.47	○	◎	◎	95	
実施例3	5	1.59	◎	○	◎	97	1.57	◎	○	◎	96	
比較例1	5	1.39	△	○	○△	88	1.28	△	○	△×	76	
比較例2	5	1.40	△	○	○△	89	1.31	△×	○	△×	79	
実施例4	6	1.58	○	◎	◎	98	1.57	○	◎	◎	96	
実施例5	5.5	1.51	◎	○	◎	97	1.53	◎	○	◎	95	
実施例6	6	1.48	○	◎	◎	96	1.47	○	◎	◎	95	
比較例3	6.5	1.66	△	△×	△	94	1.59	△×	△×	△×	91	
比較例4	4.5	1.46	○△	△	○△	93	1.31	△	△×	×	91	
比較例5	5.5	1.35	×	×	△	93	バイアス電圧リーク発生のため、中止					

【0147】

(実施例2)

フェノール

10%

ホルムアルデヒド

6%

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

マグネタイト

46%

(粒径0.24 μ m、比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

38%

(粒径0.60 μ m、比抵抗 $9 \times 10^9 \Omega \text{cm}$)

上記材料と塩基性触媒として28%アンモニア水、重合
安定化剤としてフッ化カルシウム、水をフラスコに入

れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保

持し、3時間反応・硬化させた。その後、30℃まで冷
却し、0.5lの水を添加した後、上澄み液を除去し、
沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5

mmHg以下)に50~60℃で乾燥して、マグネタイトとヘマタイトとをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコアを得た。これを多分割分級器、具体的には、エルボウジェットラボEJ-L-3(日鉄鉱業社製)を用いて分級を行い、微粉をカットした。得られたキャリアコアは個数平均粒径28μmで、14μm(1/2倍径)以下の分布累積値は0.4個数%であった。また、得られたコアの抵抗は、 $5.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0148】得られたコア粒子の表面に熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。コート樹脂量が1.0重量%になるようトルエンを溶媒として10重量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を揮発させてキャリアへのコートを行った。このコートキャリア粒子を200℃で1時間キュアし、解砕した後、200メッシュの籠で分級してキャリア粒子を得た。得られたキャリア粒子の個数平均粒径28μm、粒度分布はコアと実質的に同等であった。

【0149】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面の平均金属酸化物露出密度は2.7個/μm²であった。

【0150】また、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $6.8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、キャリア粒子の磁気特性を測定した結果、そのときの磁気特性は、1キロエルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) = 88 emu/cm^3 であった。(試料のパッキング密度2.10g/cm³)

この得られたキャリアと上記シアントナーBとを用いること以外は実施例1と同様にして画像評価試験を行った。その結果、実施例1と同様に初期の画質および耐久後の画質ともに良好な結果が得られた。また、カブリ、キャリア付着とも耐久前後で良好であった。また、耐久前後におけるトナーの転写効率を測定したところそれぞれ、97%及び95%と良好であった。さらに、耐久後のキャリア表面も初期の表面状態と同様であった。

【0151】(実施例3)トナーとして上記黒トナーCを用いること以外は実施例1と同様にして現像剤を調製し実施例1と同様にして画像評価をおこなった。この結果、ベタ画像の濃度が1.59と高く、また、ドットのガサツキもなく、ハーフトーン部の再現性も良好であった。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。またベタ画像の転写効率を測定したところ97%と高い値が得ら*

第1段階

フェノール	10%
ホルムアルデヒド	6%
(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)	
マグネタイト	45%

*れた。

【0152】また、30000枚の画像複写耐久試験を行った。30000枚後におけるのベタ画像の濃度が1.57と初期と同様に安定して高く、ハーフトーン部の再現性も良好であり、さらに、カブリやキャリア付着も認められなかった。また、ベタ画像部の転写効率を測定したところ96%と良好な値が得られた。

【0153】また、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、コート材の剥がれもなく、初期のキャリア表面と同様な表面状態を呈していた。尚、結果を表3に示す。

【0154】(比較例1)トナーとして上記黒トナーDを用いること以外は実施例1と同様にして現像剤を調製し実施例1と同様にして画像評価試験をおこなった。この結果、初期においてはベタ画像の濃度が1.39とやや低く、わずかなドットのガサツキが認められた。この時、ベタ部の感光体から転写紙上への転写効率測定したところ88%であった。しかし、キャリア付着や顕著なカブリは認められなかった。

【0155】また、30000枚の画像複写耐久試験を行った。30000枚後におけるのベタ画像の濃度が1.28と初期に比べ低下しており、ハーフトーン部の再現性も不十分な画像であった。この時、ベタ部の転写効率を測定したところ、76%と初期に比べ低下していることが分かった。さらに、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、キャリア表面にトナーズペントが発生していた。尚、結果を表3に示す。

【0156】(比較例2)トナーとして上記黒トナーEを用いること以外は実施例2と同様にして画像評価試験をおこなった。この結果、初期においてはベタ画像の濃度が1.40とやや低く、わずかなドットのガサツキが認められた。この時、ベタ部の感光体から転写紙上への転写効率を測定したところ89%であった。しかし、キャリア付着や顕著なカブリは認められなかった。

【0157】また、30000枚の画像複写耐久試験を行った。30000枚後におけるのベタ画像の濃度が1.31と初期に比べ低下しており、ハーフトーン部の再現性も不十分な画像であった。この時、ベタ部の転写効率を測定したところ、79%と初期に比べ低下していることが分かった。さらに、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、キャリア表面にトナーズペントが発生していた。尚、結果を表2に示す。

(実施例4)以下の処方により、2段階で重合を行い、キャリアコアを得た。

(粒径0.24 μm 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3.9%

(粒径0.60 μm 、比抵抗 $9 \times 10^9 \Omega \text{cm}$)

第2段階

フェノール

2.5重量%

ホルムアルデヒド

1.5重量%

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

マグネタイト

5重量%

(粒径0.24 μm 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

9重量%

(粒径0.60 μm 、比抵抗 $8 \times 10^9 \Omega \text{cm}$)

上記材料と塩基性触媒として28%アンモニア水、重合安定化剤としてフッ化カルシウム、水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させ第1段の重合を行った。そのスラリー溶液の中に上記第2段階の処方を入れ、同様に懸濁重合を行い、その後、30℃まで冷却し、0.5 lの水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5 mmHg以下)に50~60℃で乾燥して、マグネタイトとヘマタイトとをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコアを得た。得られたコアの抵抗は、 $3.6 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0158】得られたコア粒子の表面に熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。コート樹脂量が1.0重量%になるようトルエンを溶媒として10重量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を揮発させてキャリアへのコートを行った。このコートキャリア粒子を200℃で1時間キュアし、解砕した後200メッシュの籠で分級してキャリア粒子を得た。得られたキャリア粒子の個数平均粒径は、3.4 μm であり、1/2倍径の以下の分布累積値は2.2%であった。

(実施例5)

フェノール

6.5%

ホルムアルデヒド

3.5%

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

マグネタイト

60%

(粒径0.24 μm 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)

Al_2O_3

30%

(粒径0.63 μm 、比抵抗 $5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$)

実施例1と懸濁安定剤量を変える以外同様にして重合を行った。これをエルボウジェットを用いて分級を行い、微粉をカットした。得られたキャリアコアは個数平均粒径2.8 μm で、1/2倍径以下の分布累積値は11.3個数%であった。また、得られたコアの抵抗は、 $5.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0163】得られたコア粒子の表面にコート樹脂を以下の樹脂に変えコート量0.5%にし、コーとした。また、150℃で1時間乾燥させた。

*【0159】また、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $3.9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、キャリア粒子の1キロエルステッドの磁化を測定した結果、磁化の強さ(σ_{1000})= 80emu/cm^3 であった。

【0160】上記キャリア用いること以外は全て実施例2と同様にして画像評価試験を行った。その結果、ベタ画像の濃度が1.58と高く、また、ドットのガサツキもなく、ハーフトーン部の再現性も良好であった。さらに、キャリア付着による画像部、非画像部の画像の乱れやトナーカブリは認められなかった。

【0161】また、30000枚の画像複写耐久試験を行ったところ、30000枚後におけるベタ画像の濃度が1.57と初期と同様に安定して高く、ハーフトーン部の再現性も良好であった。さらに、カブリやキャリア付着も認められなかった。また、ベタ部の感光体から転写紙上への転写効率を測定したところ耐久前後でそれぞれ98%及び96%と良好であった。また、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、コート材の剥がれもなく、初期のキャリア表面と同様な表面状態を呈していた。

【0162】

【0164】スチレン-メチルメタクリレート-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体(共重合重量組成比:50/35/15)

得られたコートキャリア粒子の粒径及び粒度分布は、コート前と実質的に同等であった。

【0165】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面近傍の金属酸化物露出密度は3.6個/ μm^2 であった。

【0166】また、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $4.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) = 66 emu/cm^3 であった。(試料のパッキング密度 2.41 g/cm^3)
上記キャリアと実施例2で用いたトナーとを現像剤化(トナー濃度9%)して実施例2と同様として画像評価試験を行った。その結果、特にドット再現性に優れ、高解像な画像が得られた。また、カブリやキャリア付着も*

(実施例6)

スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (70/30)	30%
マグネタイト	60%
(粒径 $0.24 \mu\text{m}$ 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10%
(粒径 $0.80 \mu\text{m}$ 、比抵抗 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、3本ロールミルで2回熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で粒径約 $33 \mu\text{m}$ に微粉碎した。更に、得られた微粉碎物をメカノミルMM-10(岡田精工製)に投入し、機械的に球形化した。

【0168】球形化を施した微粉碎粒子を更に分級して磁性体分散型樹脂キャリアコアを得た。得られたキャリアコアは個数平均粒径 $33 \mu\text{m}$ で、1/2倍径以下の分布累積値は12.6個数%であった。また、得られたキャリアコアの比抵抗は、 $7.7 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これをスプレー式流動床コート装置を用いて実施例5で用いた樹脂をコート量が2.0%になるようにコート液の濃度を5%に調整してコートを施し、その中で60℃で1時間乾燥した。

【0169】得られたキャリア粒子の平均粒径及び粒度分布は、実質的にコート前後で同等であった。

【0170】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面近傍の金属酸化物露出密度は $2.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であった。

【0171】キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $8.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) = 80 emu/cm^3 であった。(試料のパッキング密度 1.90 g/cm^3)

この得られたキャリアを実施例2で用いたトナーと現像剤化(トナー濃度9.0%)して、実施例2と同様にして画像評価試験を行った。その結果、実施例2と同様に初期の画質、キャリア付着、カブリおよび耐久後の画質※

(比較例4)

スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (90/10)	40%
マグネタイト	60%
(粒径 $0.24 \mu\text{m}$ 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)	

*なく良好な結果が得られた。さらに、30000枚の複写耐久試験を行った後の画質は、初期の画質とほぼ同等なものが得られた。また、ベタ部の感光体から転写紙上への転写効率を測定したところ耐久前後でそれぞれ97%及び95%と良好であった。さらに、耐久後においてもキャリア付着やキャリア表面へのトナースペントは認められなかった。

【0167】

※とも実施例2と同様に良好な結果が得られた。また、ベタ部の感光体から転写紙上への転写効率を測定したところ耐久前後でそれぞれ96%及び95%と良好であった。また、耐久後のキャリア表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ初期の表面状態と同様に良好であった。

(比較例3) モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50 \text{ モル}\%$ 、 $\text{CuO} = 27 \text{ モル}\%$ 、 $\text{ZnO} = 23 \text{ モル}\%$ になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、さらにスプレードライヤーにより造粒を行った。これを焼結し、キャリアコア粒子を得た。得られたキャリアコア粒子の抵抗を測定したところ、 $4.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0172】このキャリアコアに実施例1と同様の樹脂をコートしコートキャリア粒子を得た。得られたキャリア粒子の個数平均粒径は、 $32 \mu\text{m}$ で、1/2倍径以下の分布累積値は22.1個数%であった。また、比抵抗は、 $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、1キロエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) = 206 emu/cm^3 であった。(試料のパッキング密度 3.46 g/cm^3)

この得られたキャリアを実施例1で用いたトナーとをトナー濃度7%で現像剤化して、実施例1と同様にして画像評価試験を行った。その結果、ベタ画像の濃度は1.66と高かったが、ドットのガサツキ、ハーフトーン部の再現性に劣った。さらに、キャリア付着による非画像部のざらつきが認められた。これを観察するとキャリアの $15 \mu\text{m}$ 以下の微粉であった。またトナーカブリが認められた。また、実施例1と同様に30000枚の画像複写耐久試験を行ったところ耐久後の画像出しにおいては、ハーフトーン部のガサツキがさらに悪化していた。

上記材料を実施例 9 と同様に混練、粉碎、球形化処理を行って磁性体分散型樹脂キャリアコアを得た。分級操作は行わなかった。これをコートせずにキャリアとして用いた。キャリアの比抵抗は、 $9.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、キャリア粒子の個数平均粒径は、 $28 \mu\text{m}$ であり、 $1/2$ 倍径以下の分布累積値は 23.3 個数% であった。

【0173】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面近傍の平均金属酸化物露出密度は $1.9 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であった。

【0174】また、1 キロエルステッドにおける磁化の*

(比較例 5)

フェノール

6.5%

ホルムアルデヒド

3.5%

(ホルムアルデヒド約 40%、メタノール約 10%、残りは水)

マグネタイト

45%

(粒径 $0.24 \mu\text{m}$ 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)

マグネタイト

45%

(粒径 $0.66 \mu\text{m}$ 、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)

上記材料を実施例 1 と同様にして重合粒子を得た後、分級することにより磁性体分散型樹脂キャリアコアを得た。得られたキャリアコアは個数平均粒径 $35 \mu\text{m}$ で、 $1/2$ 倍径以下の分布累積値は 6.8 個数% であった。また、得られたコアの抵抗は、 $3.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0175】得られたコア粒子の表面に実施例 1 で用いたコート樹脂をコート量 1.0 重量部とする以外、同様にコートした。

【0176】得られたコートキャリア粒子の粒径及び粒径分布は、実質的にコート前と同等であった。

【0177】得られたキャリア粒子の金属酸化物露出密度を電子顕微鏡および画像処理装置により測定した結果、キャリア表面近傍の金属酸化物露出密度は $1.4 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であった。

【0178】また、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、 $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、1 キロエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) $\Rightarrow 166 \text{ emu}/\text{cm}^3$ であった。(試料のパッキング密度 $2.43 \text{ g}/\text{cm}^3$)

得られたキャリアを実施例 2 で用いたトナーを実施例 2 と同様に現像剤化 (トナー濃度 8.5%) して、複写機にいて画像評価試験を行った。その結果、画像濃度は 1.35 と低く、画像にはバイアス電圧のリーク跡が認められた為、30000 枚の画像複写耐久試験は中止した。

【0179】

【発明の効果】本発明の現像剤は、トナーの形状係数を制御すると共に、キャリアの粒度分布制御、低磁気力化、コア抵抗のアップ化、および表面コートを施したキ

* 強さ (σ_{1000}) $= 50 \text{ emu}/\text{cm}^3$ であった。(試料のパッキング密度 $1.32 \text{ g}/\text{cm}^3$)

この得られたキャリアを実施例 1 で用いたトナーと現像剤化 (トナー濃度 9%) して、複写機に入れて実施例 1 と同様にして画像評価試験を行った。その結果、初期のハーフトーンのガサツキがやや劣り、キャリア付着が認められた。また、30000 枚の画像複写耐久を行ったところ、画像濃度が初期 1.46 から 1.31 と低下する傾向が認められ、カブリも悪化していた。また、耐久前後のベタ部の耐久前後の転写効率を測定したところ、それぞれ 94% 及び 91% であった。

キャリアを用いることで、画質、特に高画像濃度、ハーフトーン部のガサツキ等を良好にすると共にキャリア付着やカブリのない良好な画像を提供し、さらに多数枚の複写によっても現像剤の劣化をなく、耐久後の画質劣化を防止する効果があり、さらに廃トナー量を低減するという意味で耐久後においても初期と同様にトナーの転写効率を高く維持することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の現像剤担持体、潜像担持体等付近の複式図

【図 2】 本発明のキャリア、コアおよび金属酸化物の比抵抗を測定する装置の複式図

【図 3】 形状係数 SF-1、SF-2 における本発明の範囲を示す図

【符号の説明】

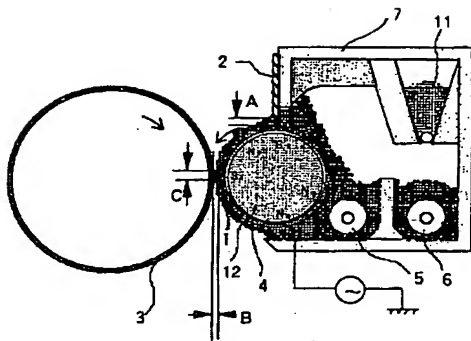
- 1 現像スリーブ
- 2 現像剤規制部材
- 3 感光ドラム
- 4 磁石
- 5 攪拌器
- 6 攪拌器
- 7 現像容器
- 11 トナー
- 12 現像剤
- A 現像スリーブと現像剤規制部材との距離
- B 現像スリーブと感光ドラムとの距離
- C 現像ニツブ
- 21 下部電極
- 22 上部電極
- 23 絶縁物

- 24 電流計
25 電圧計
26 定電圧装置
27 キャリア

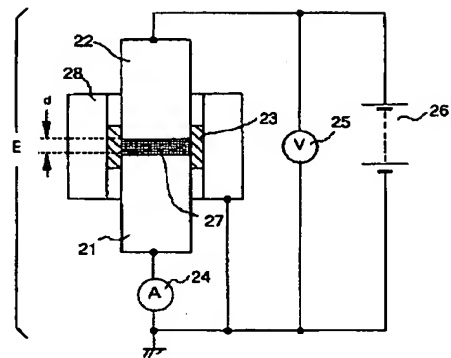
- * 28 ガイドリング
d 試料厚み
E 抵抗測定セル

*

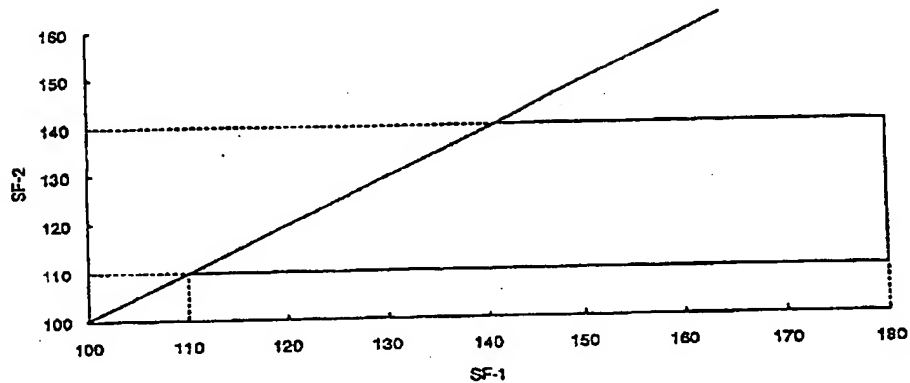
【図'1】



【圖 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

G 0 3 G 9/08
9/113
15/09

識別記号

3 7 5

F I

G 0 3 G 15/09
9/10

テーマコード' (参考)

$$z$$

3 3 1

3 1 1

3 5 1

3 6 1

(72)発明者 徳永 雄三

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考)

Fターム(参考) 2H005 AA02 AA08 AA15 BA03 BA06
BA07 BA11 CA12 CB03 CB07
CB13 EA01 EA02 EA05 EA06
EA07 EA10 FA02
2H031 AC08 AC30 AD01 BA08 BA09
BB01 CA10